



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 09 074 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 074.5
㉑ Anmeldetag: 20. 3. 93
㉒ Offenlegungstag: 22. 9. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 10 L 1/22
C 10 L 1/18
C 08 L 71/02
C 08 L 23/36
C 08 K 5/17
B 01 F 17/16
// C11D 1/40, C10M
133/06

DE 43 09 074 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

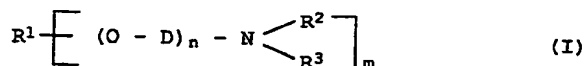
㉕ Erfinder:
Thomas, Jürgen, Dr., 6701 Fußgönheim, DE;
Schreyer, Peter, Dr., 6940 Weinheim, DE;
Oppenländer, Knut, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Günther, Wolfgang, Dr., 6521 Mettenheim, DE;
Franz, Lothar, Dr., 6704 Mutterstadt, DE

㉖ Als Kraftstoffadditiv geeignete Mischungen

㉗ Als Kraftstoffadditiv geeignete Mischung aus im wesentlichen

A) mindestens einem Amin, Polyamin oder Alkanolamin, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 10000 tragen, und

B) mindestens einem Polyetheramin der allgemeinen Formel



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

m 1 oder 2

n 1 bis 100

R¹ für den Fall, daß m für 1 steht, ein einwertiger C₆- bis C₂₅-Kohlenwasserstoffrest,

für den Fall, daß m für 2 steht, ein zweiwertiger C₂- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,

R², R³ Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₇-Cycloalkyl-, C₂- bis C₁₀-Aryl-, Polyalkylenaminrest oder Alkanolaminrest mit 1 bis 5 Stickstoffatomen; die Reste können gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können; die Reste können gleich oder verschieden sein,

D C₂-C₆-Alkyl-,

die Verwendung der Mischungen als Kraftstoffadditive sowie Kraftstoffe, die die Komponenten A und B enthalten.

DE 43 09 074 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

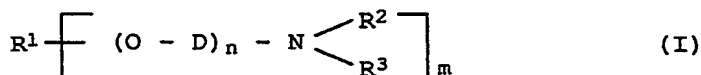
BUNDESDRUCKEREI 07. 94 408 038/467

7/37

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft als Additive für Kraftstoffe geeignete Mischungen aus im wesentlichen

- A) mindestens einem Amin, Polyamin oder Alkanolamin, welche einen Kohlenwasserstoff mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 10 000 tragen, und
B) mindestens einem Polyetheramin der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

m 1 oder 2

n 1 bis 100

R^1 für den Fall, daß m für 1 steht, ein einwertiger C_2 - bis C_{35} -Kohlenwasserstoffrest,

für den Fall, daß m für 2 steht, ein zweiwertiger C_2 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest,

R^2 , R^3 Wasserstoff, C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-, Polyalkylenaminrest oder Alkanolaminrest mit 1 bis 5 Stickstoffatomen; die Reste können gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, in den noch weitere Heteroatome eingebaut sein können; die Reste können gleich oder verschieden sein,

D) C_2 - bis C_5 -Alkylen

enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Mischungen sowie Kraftstoffe für Ottomotoren, die die Komponenten A und B enthalten.

Vergaser- und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Entlüftungsgase aus dem Kurbelwellengehäuse verursacht werden.

Die Rückstände adsorbieren Kraftstoff und verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß durch Zusatz von Detergentien das Einlaßsystem von Ottomotoren sauber gehalten werden kann (siehe z. B. M. Rosenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Herausgeben J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., Thieme Verlag, Stuttgart 1978 und Ullmann's Encyclopedea of Industrial Chemistry, Vol. A 16, 719 ff, 1990, VCH Verlagsgesellschaft). Emissionen und Kraftstoffverbrauch werden dadurch reduziert und das Fahrverhalten verbessert. Das molekulare Bauprinzip solcher Detergentien kann allgemein beschrieben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen lipophilen Resten. Vertreter hierfür sind z. B. Produkte auf Basis von Polyisobuten mit Amingruppierungen als polare Gruppen, wie in der EP-A 244 616 beschrieben.

Eine weitere wichtige Additivkomponente für Kraftstoffe sind sogenannte Trägeröle. Bei diesen Trägerölen handelt es sich in der Regel um hochsiedende thermostabile Flüssigkeiten. Aus der EP-A 356 726 sind Ester aromatischer Polycarbonsäuren mit langkettigen Alkoholen als Trägeröle bekannt. Die US-A 5 112 364 lehrt Polyetheramine mit Alkylphenol- oder Alkylcyclohexylendgruppen als Zusätze zu Kraftstoffen, die insbesondere gute ventiltreinigende Eigenschaften besitzen.

Die WO-A 91/03529 lehrt die Kombination von Detergentien, die bestimmte Aminogruppen tragen, mit Polyetheralkoholen als Trägeröle. Diese Kombination trage insbesondere weniger als ihre Einzelkomponenten zum Anstieg des Octanzahlbedarfes (ORI, Octane Requirement Increase) bei, der durch Ablagerungen des Kraftstoffs oder der Additive an Motorteilen herrührt. Ein neuer Motor erreicht erst nach erheblicher Laufzeit seinen endgültigen Octanzahlbedarf, der dann erheblich höher liegen kann als zu Beginn. Allgemein sollten Additive diesen Effekt zumindest nicht verstärken.

Ein erheblicher Nachteil der genannten Kombination von Additiven ist die unbefriedigende Mischbarkeit des Detergenses mit dem Trägeröl. Es resultieren häufig trübe Mischungen, die den Kraftstoffen nicht zugesetzt werden können. In diesen Mischungen tritt nach längerer Lagerung häufig Phasentrennung auf. Die Verteilung des Detergenses in der Mischung ist somit inhomogen. In der Praxis sind aber solche Additiv-Pakete gefordert, die alle Komponenten in gelöster Form enthalten und die dem Kraftstoff in einem Verfahrensschritt zugesetzt werden können.

Es stellte sich daher die Aufgabe, eine Kombination aus einem Detergens und einer Trägerölkomponekte bereit zustellen, die neben den Eigenschaften, in Kraftstoffen ventiltreinigend zu wirken und den ORI-Wert gegenüber nicht additvierten Kraftstoffen nicht zu verschlechtern, weiterhin untereinander gut mischbar sind.

Demgemäß wurden die oben definierten Mischungen gefunden, die ein Detergens A und ein Polyetheramin B der Formel I enthalten. Weiterhin wurde die Verwendung dieser Mischungen gefunden sowie Kraftstoffe, welche die Komponenten A und B enthalten.

Komponente A

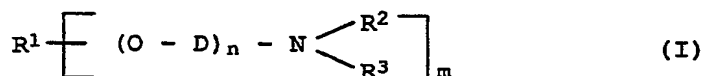
Die Komponente A ist in Kraftstoffen primär als Detergens wirksam. Als Komponente A kommen solche Amine, Polyamine oder Alkanolamine in Frage, die einen Kohlenwasserstoffrest mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 10 000, vorzugsweise von 600 bis 2500 und besonders bevorzugt von 700 bis 1500 haben.

Der Kohlenwasserstoffrest ist in der Regel verzweigt. Im allgemeinen handelt es sich um einen solchen Rest, der durch Polymerisation von Olefinen erhältlich ist. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Olefinen um C₂- bis C₆-Olefine, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, besonders bevorzugt aber um Isobuten. Es kommen sowohl Homopolymere in Betracht wie auch Copolymere, z. B. Polymere aus 70 bis 95 Mol-% Isobuten und 5 bis 30 Mol-% 1-Buten. Bedingt durch ihren Herstellungsprozeß bestehen diese Polyolefine in der Regel aus einer Mischung von Verbindungen verschiedenen Molekulargewichts.

In an sich bekannter Weise können diese Polyolefine nach Chlorierung mit Aminen umgesetzt werden. Bevorzugt wird aber eine Hydroformylierung des Polyolefins und Aminierung des so erhaltenen Aldehyd- und Alkoholgemisches unter hydrierenden Bedingungen (siehe EP-A 244 616), da dieser Weg zu chlorfreien Produkten führt. Die Amingruppe des Detergens A leitet sich von an sich bekannten Aminen wie Ammoniak, primären Aminen wie Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Hexylamin, Octylamin, sekundären Aminen wie Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Dioctylamin, Heterocyclen wie Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin, die gegebenenfalls weitere inerte Substituenten tragen können, ab. Weiterhin sind als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Detergentien A Polyamine wie Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Hexamethylendiamin, Tetraethylenpentamin und Dimethylaminopropylamin zu nennen, sowie unterschiedliche Alkylengruppen tragende Polyamine wie Ethylenpropylentriamin. Die Alkanolamine tragen den Kohlenwasserstoffrest an einem Stickstoffatom. Es sind hier Alkanolmonoamine wie Ethanolamin sowie Alkanolpolyamine wie Aminoethylethanolamin zu nennen. Von diesen sind die Polyamine bevorzugt, darunter besonders Ethylendiamin, Diethylentriamin und Triethyltetramin. Ganz besonders bevorzugt ist aber Ammoniak.

Komponente B

Als Trägeröl enthält die erfindungsgemäße Mischung Polyetheramine der allgemeinen Formel I



Im einzelnen haben die Variablen folgende Bedeutung:

m steht für 1 oder 2, vorzugsweise für 1.

n gibt die Zahl der wiederkehrenden Oxialkyleneinheiten an und beträgt 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50, und insbesondere 7 bis 30.

R¹ steht für verschiedene Kohlenwasserstoffreste. Für den Fall, daß m für 1 steht, ist R¹ ein einwertiger C₂—C₃₅-Kohlenwasserstoffrest. Es kommen geradkettige aliphatische Reste wie n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl und n-Tridecyl in Betracht, weiterhin verzweigte aliphatische Reste wie 2-Ethylhexyl, iso-Butyl und tert.-Butyl. Außerdem sind Arylreste wie Phenyl zu nennen sowie Alkyl-substituierte Phenylreste, darunter besonders C₆—C₁₆-substituierte Phenylreste wie Octylphenyl, Nonylphenyl, Dodecylphenyl. Die Alkylreste stehen bevorzugt in 2- und 4-Position des Phenylrings. Es können auch handelsübliche Mischungen der Stellungsisomeren verwendet werden. Weiter kommen Verbindungen in Betracht, die mehrfach alkylsubstituiert sind.

Für den Fall, daß m für 2 steht, ist R¹ ein zweiwertiger C₂—C₃₀-Kohlenwasserstoffrest wie Alkylen, z. B. Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Bevorzugt sind aber solche Reste, die sich von Polyphenolen wie Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isobutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-tert.-butylphenyl)-propan und 1,5-Dihydroxy-naphthalin durch formale Abspaltung der Hydroxygruppen ableiten.

Die Reste R² und R³ können gleich oder verschieden sein. Sie stehen für Wasserstoff, C₁—C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-Propyl, n-Butyl, Hexyl, Octyl, C₅—C₇-Cycloalkyl wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₆—C₁₀-Aryl wie Phenyl, Polyalkylenaminreste mit 1 bis 5 Stickstoffatomen, die sich von Polyalkylenaminen wie Diethylenamin, Triethylendiamin, Tetraethylenpentamin und Dimethylaminopropylamin ableiten. Als Alkanolamine kommen Alkanolmonoamine wie Ethanolamin und Alkanolpolyamine wie Aminoethylethanolamin in Betracht. Weiterhin können die Reste zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden wie Piperidin und Piperazin. Der Heterocyclen kann inerte Substituenten tragen wie in 2-Aminoethylpiperazin. Der Ring kann weitere Heteroatome wie Sauerstoff enthalten, wie in Morpholin.

Der Rest D steht für eine C₂—C₅-Alkylengruppe wie Ethylen, 1,2-Propylen und Butylen. Bevorzugt sind C₃- und C₄-Alkylengruppen. Im Falle, daß n größer als 1 ist, können die Reste D gleich oder verschieden sein. Die Einheiten —(OD)_n— können als Homopolymere oder als Blockcopolymere vorliegen. Am einfachsten sind jedoch solche Polymere erhältlich, in denen die verschiedenen Reste statistisch verteilt sind.

Die Polyetheramine I sind an sich bekannt oder nach bekannten Methoden herstellbar (US-A 5 112 364).

Im allgemeinen wird dazu ein Alkohol R¹—OH mit n-Äquivalenten eines Alkylenoxids in Gegenwart einer starken Base wie Kaliumtert.-Butylat bei erhöhter Temperatur unter Bildung eines Polyethers der Formel II



umgesetzt. Die Variablen haben die gleiche Bedeutung wie oben angegeben. Diese Polyether werden dann in einer weiteren Reaktionsstufe im allgemeinen ohne weitere Vorbehandlung einer Aminierung nach an sich bekannten Methoden unterworfen. Unter Aminierung wird dabei die Umsetzung des Polyethers mit Ammoniak oder einem primären Amin bzw. Polyamin verstanden, wobei die endständige Hydroxygruppe unter Wasserabspaltung durch eine Aminogruppe ersetzt wird (Houben—Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 11/1, Kapitel IIb, S. 108—134, 4. Auflage, Thieme-Verlag, (1957)).

Die erfindungsgemäßen Mischungen bestehen im wesentlichen aus dem Detergens A und dem Polyetheramin I als Komponente B. Die Mischungen enthalten in der Regel 15 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% der Komponente A sowie 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% der Komponente B.

Daneben können die erfindungsgemäßen Mischungen weitere Komponenten C enthalten, wobei die Mengen an C 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, betragen. Diese Komponenten C beeinflussen die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mischungen im Hinblick auf ihre Verwendung in Kraftstoffen nur in geringem Ausmaß.

Die Komponente C umfaßt an sich bekannte Additive für Mischungen, die Kraftstoffen zugesetzt werden. Darunter sind Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Detergentien oder Dispergatoren wie Amide und Imide des Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids sowie weiterhin Trägeröle wie Ester von Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren und Alkanolen oder Polyolen (s. DE-A 38 38 918) zu verstehen.

Die Erfindung betrifft weiterhin Kraftstoffe für Ottomotoren, die geringe Mengen der Komponenten A und B enthalten.

Als Kraftstoffe kommen verbleibtes und unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert.-Butanol sowie Ether wie Methyl-tert.-butylether enthalten.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe enthalten die Komponenten A und B im allgemeinen in Mengen von jeweils 10 bis 5000 ppm bezogen auf die Gesamtmasse, vorzugsweise 50 bis 1000 ppm. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe können neben den oben beschriebenen Komponenten C außerdem noch Antioxidantien, z. B. N,N'-Di-sec-butyl-para-phenylendiamin und Stabilisatoren, z. B. N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan enthalten.

Die Komponenten A und B lassen sich zu klaren, homogenen Lösungen vermischen. Damit additierte Kraftstoffe zeigen gegenüber den reinen Kraftstoffen deutlich geringere Ventilablagerungen. Weiterhin tragen die Additive nicht zu einem Anstieg des Octanzahlbedarfes ORI bei.

Beispiele

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung eines Polyethers II, wobei m für 1, n für 24, R¹ für Nonylphenyl und D für 1,2-Propylen steht

740 g (3,36 Mol) Nonylphenol und 55 g Kalium-tert.-Butylat wurden bei 130°C unter Rühren mit 4,68 kg (80,6 Mol) Propylenoxid bei 4 bar umgesetzt. Nach 3,5 Stunden wurde auf das Produkt aufgearbeitet. Man erhielt 5,40 kg des Polyethers.

Beispiel 2

Herstellung eines Polyetheramins I, wobei die Variablen die in Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben und weiterhin die Reste R² und R³ jeweils für Wasserstoff stehen

362 g (0,3 Mol) des Polyethers gemäß Beispiel 1 wurden mit 500 ml Ammoniak sowie 50 g Raney-Nickel bei 225°C und einem Wasserstoffdruck von 280 bar 4 Stunden lang erhitzt. Der Austrag betrug 330 g, der Aminierungsgrad lag bei 96% (Gesamtaminzahl 44,6 mg KOH/g).

Als Komponente A diente in den folgenden Versuchen ein Polyisobutylamin PIBA mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 (hergestellt wie in EP-A 244 616 beschrieben)

Anwendungsbeispiele

Mischversuche

Der im Beispiel 1 und 2 hergestellte Polyether bzw. aminierte Polyether wird im Gewichtsverhältnis 1 : 1, 2 : 1 und 1 : 2 mit PIBA gemischt und die Homogenität der Lösung visuell bewertet.

Mischungsverhältnis	2:1	1:1	1:2
PIBA + Polyether	stark trübe Lösung	2 Phasen	2 Phasen
PIBA + aminierter Polyether	klare, homogene Lösung	klare, homogene Lösung	klare, homogene Lösung

Motorentest

Bestimmung von Ventilablagerungen im Opel Kadett nach CEC—F-O2-T-79

Bei den Motorentests wurden Kombinationen von PIBA mit dem Polyether nach Beispiel 1 bzw. mit dem aminierten Polyether nach Beispiel 2 auf ihre Wirksamkeit zur Reinhaltung der Einlaßventile geprüft. Kraftstoff: Eurosuper bleifrei.

Produkt	Additivmenge (mg/kg)	durchschnittliche Ventilablagerungen in mg
Grundwert (ohne Additiv)	—	386
PIBA + Polyether nach Beispiel 1	200 200	81
PIBA + aminierter Polyether nach Beispiel 2	200 200	0

Zu erkennen ist die deutlich höhere Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Kombination von PIBA mit dem aminierten Polyether gegenüber der Kombination von PIBA mit dem Polyether gemäß Beispiel 1.

Bestimmung des Octanzahlbedarfes ORI

Allgemeine Meßmethode

Der Anstieg des Octanzahlbedarfes wird in 400 Stunden Langzeittests in einem Mercedes-Benz M 102 E-Motor gemessen. Der Zylinderkopf ist bei dem verwendeten Motor mit vier Druckaufnehmern ausgerüstet. Diese Aufnehmer sind so installiert, daß die Druckmembranen praktisch ohne Schußkanal in der Wandung des Brennraumes angebracht sind. Es ist so möglich, den Druck im Brennraum ohne verfälschende Pfeifenschwingungen aufzunehmen.

Mit der zur Auswertung angeschlossenen Indiziereinrichtung, bestehend aus 4 Quarzaufnehmern und einer handelsüblichen Indiziereinrichtung (AVL-Indiskop), können in dem interessierenden Bereich 30° KW (Kurbelwinkel) vor OT (oberer Totpunkt) bis 30° KW nach OT bei jeder Verbrennung die Druckverläufe verfolgt werden. Ein eingebauter Rechner gestattet die Auswertung des Verbrennungsablaufes. Dabei können die Drucksignale der einzelnen Zylinder gemittelt und in verschiedenen Rechenoperationen ausgewertet werden. Die Anwendung des Heizgesetzes hat sich als vorteilhaft erwiesen, um Klopfen im Grenzbereich zu messen.

Diese Funktion dient zur schnellen Berechnung des Heizverlaufes (= Wärmefreisetzung pro °KW), des integrierten Heizverlaufes (aufsummierte Wärmefreisetzung) sowie des Verlaufes der mittleren Gastemperatur. Es handelt sich dabei um einen vereinfachten Algorithmus, der aus dem Brennraumdruckverlauf die dem Gas wirksam zugeführte Energie berechnet. Die bei der Verbrennung tatsächlich freigesetzte Wärme ist um die Energieverluste der Wandverluste (ca. 20%) höher.

Die Wärmefreisetzung im betrachteten Intervall wird aus dem Unterschied zwischen dem tatsächlichen Druck am Intervallende sowie dem sich bei reiner adiabatischer Kompression/Expansion im Intervall ergebenden Druckwert berechnet.

$$Q_{1-2} = m \cdot c_v (T_2 - T_2')$$

$$T_2 = \frac{P_2 \cdot V_2}{m \cdot R} \quad T_2' = \frac{P_2' \cdot V_2'}{m \cdot R}$$

$$P_2' = P_1' \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n$$

- 15 P = tatsächlicher Druck
 P' = Druck bei adiabatischer Kompression/Expansion
 m = Masse des Kr-Luft-Gemisches
 c_v = spezifische Wärme v = konst.
 R = Gaskonstante
 20 n = Polytropenexponent

$$Q_{1-2} = \frac{c_v}{R} \cdot V_2 \left(P_2 - P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n \right)$$

Für c_v und n werden Nährungswerte verwendet.
 Für $c_v = 0,7 + T \cdot 0,001 \cdot (0,155 + A)$, $A = 0,1$ für Ottomotoren

$$\text{Für } n = 1 + \frac{0,2888}{c_v}$$

Die so errechneten Werte für den Energieumsatz

$$\text{in } \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°KW}} \quad \text{oder} \quad \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \cdot \text{°KW}}$$

zeigen Störungen im Energieumsatz durch klopfende Verbrennung sehr deutlich auf.

Es gelingt so, die Kopfschwelle bei minimalem Klopfen gut zu erkennen. Durch vorhandene Kraftstoffe mit bekannten Octanzahlen kann so der Octanzahlbedarf des Motors unter bestimmten Lastbedingungen gut und reproduzierbar ermittelt werden.

Kraftstoff: Eurosuper bleifrei.

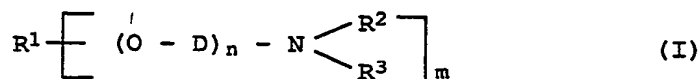
Produkt	Additivmenge (mg/kg)	Anstieg des Octan- zahlbedarfes (Δ OZ)
Grundwert (ohne Additiv)	—	3,1
PIBA + Polyether nach Beispiel 1	200 200	4,3
PIBA + aminiertem Polyether nach Beispiel 2	200 200	2,9

Während die Kombination von PIBA mit Polyether zu einem Anstieg von 4,3 Octanzahlen führt und somit um mehr als 1 Octanzahl über dem Wert für den nicht additvierten Kraftstoff liegt, wurde für die Kombination aus PIBA mit dem aminierten Polyether ein Anstieg des Octanzahlbedarfes von nur 2,9 gemessen.

Patentansprüche

1. Als Kraftstoffadditiv geeignete Mischung aus im wesentlichen

- A) mindestens einem Amin, Polyamin oder Alkanolamin, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 10 000 tragen, und
 B) mindestens einem Polyetheramin der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

m 1 oder 2

n 1 bis 100

R¹ für den Fall, daß m für 1 steht, ein einwertiger C₂- bis C₃₅-Kohlenwasserstoffrest,

für den Fall, daß m für 2 steht, ein zweiwertiger C₂- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,

R², R³ Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl-, C₆- bis C₁₀-Aryl-, Polyalkylenaminrest oder Alkanolaminrest mit 1 bis 5 Stickstoffatomen; die Reste können gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können; die Reste können gleich oder verschieden sein, D C₂-C₅-Alkylen.

2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoffrest der Komponente A ein mittleres Molekulargewicht von 700 bis 1500 hat.

3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoffrest der Komponente A ein Polyisobutylrest ist.

4. Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R¹ der Komponente B für den Fall, daß m für 1 steht, ein Phenylrest oder C₁-C₂₀-Alkyl-substituierter Phenylrest ist.

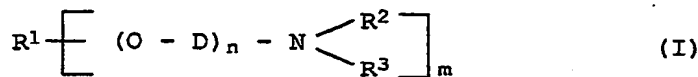
5. Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest D der Komponente B für Propylen oder Butylen steht.

6. Verwendung der Mischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Additive für Kraftstoffe für Ottomotoren.

7. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen

A) mindestens eines Amines, Polyamines oder Alkanolamines, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 10 000 tragen, und

B) mindestens eines Polyetheramines der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

m 1 oder 2

n 1 bis 100

R¹ für den Fall, daß m für 1 steht, ein einwertiger C₂- bis C₃₅-Kohlenwasserstoffrest,

für den Fall, daß m für 2 steht, ein zweiwertiger C₂- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,

R², R³ Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl-, C₆- bis C₁₀-Aryl-, Polyalkylenaminrest oder Alkanolaminrest mit 1 bis 5 Stickstoffatomen; die Reste können gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können; die Reste können gleich oder verschieden sein, D C₂-C₅-Alkylen.

- Leerseite -